

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168442

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
H01M 8/04  
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-368964 (71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2001 (72)Inventor : FUKUDA KAORU  
ANDO KEISUKE  
TANI MASAKI  
IWAZAWA TSUTOMU

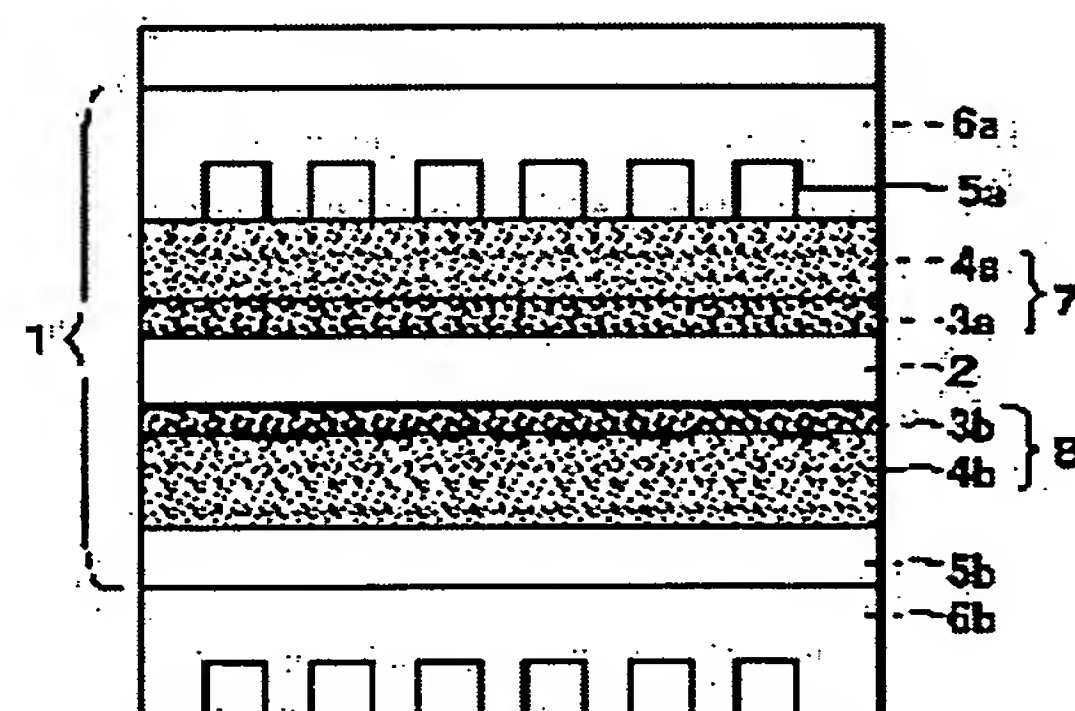
(54) FUEL ELECTRODE FOR SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL AND SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL AS WELL AS CONTROLLING METHOD OF SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer-type fuel cell which has a fuel electrode having a catalyst layer capable of retaining a catalyst performance when a reverse voltage is generated because of a fuel shortage accompanying rapid output power fluctuations and which has an electrolyte film capable of retaining an electrolyte performance when the reverse voltage is generated.

SOLUTION: A metallic complex is added to a fuel electrode 7 of the solid polymer-type fuel cell provided with the fuel electrode 7 and an oxidizer electrode 8 opposing each other via the solid polymer electrolyte film 2. Because this metallic complex

adsorbs oxygen in accordance with an increase in the oxygen partial pressure of the fuel electrode 7 and desorbs oxygen in accordance with a decrease in the oxygen partial pressure within an actuating temperature range of the fuel cell, oxygen generated at the time of generation of a reverse voltage can be removed efficiently, and deterioration and breakage of the catalyst substance and the electrolyte film of the fuel cell can be prevented.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel electrode for polymer electrolyte fuel cells characterized by having the ion conductivity matter, the electronic conduction nature matter, and the catalyst matter, and adding a metal complex.

[Claim 2] Said metal complex is a fuel electrode for polymer electrolyte fuel cells according to claim 1 characterized by adsorbing oxygen according to the rise of the oxygen tension of said fuel electrode, and being desorbed from oxygen in the operating temperature range of said fuel cell according to reduction of said oxygen tension.

[Claim 3] Said metal complex is a fuel electrode for polymer electrolyte fuel cells according to claim 1 or 2 characterized by consisting of a metal phthalocyanine or a metal tetra-phenyl porphyrin.

[Claim 4] The polymer electrolyte fuel cell characterized by having had the fuel electrode and oxidizer pole which counter through the solid-state polyelectrolyte film, and adding a metal complex to said fuel electrode.

[Claim 5] Said metal complex is a polymer electrolyte fuel cell according to claim 4 characterized by adsorbing oxygen according to the rise of the oxygen tension of said fuel electrode, and being desorbed from oxygen in the operating temperature range of said fuel cell according to reduction of said oxygen tension.

[Claim 6] Said metal complex is a polymer electrolyte fuel cell according to claim 4 or 5 characterized by consisting of a metal phthalocyanine or a metal tetra-phenyl porphyrin.

[Claim 7] The control approach of the polymer electrolyte fuel cell characterized by removing the oxygen generated with said fuel electrode when reverse voltage arose in this fuel cell using the amount control means of oxygen prepared in said fuel electrode by output fluctuation of the high power polymer electrolyte fuel cell equipped with the fuel electrode which counters through the solid-state polyelectrolyte film, and the oxidizer pole.

[Claim 8] The control approach of the polymer electrolyte fuel cell according to claim 7 characterized by removing the oxygen by said amount control means of oxygen the predetermined time immediately after generating of said reverse voltage.

[Claim 9] The control approach of the polymer electrolyte fuel cell according to claim 7 or 8 characterized by using the oxygen adsorbent which adsorbs oxygen as said amount control means of oxygen according to the rise of the oxygen tension of said fuel electrode, and emits said adsorbed oxygen according to reduction of said oxygen tension.

[Claim 10] The control approach of the polymer electrolyte fuel cell according to claim 9 characterized by using a metal phthalocyanine or a metal tetra-phenyl porphyrin as said oxygen adsorbent.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

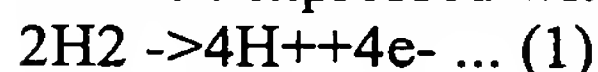
[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the control approach of a polymer electrolyte fuel cell at the fuel electrode for polymer electrolyte fuel cells and a polymer electrolyte fuel cell, and a list.

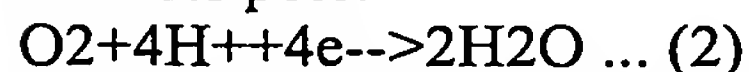
[0002]

[Description of the Prior Art] Among fuel cells of varieties, such as a phosphoric acid fuel cell, a fused carbonate fuel cell, a solid oxide fuel cell, and a polymer electrolyte fuel cell, a polymer electrolyte fuel cell can be constituted in a compact, and at low temperature, since actuation of high power is possible, promising \*\* of it is carried out as power sources, such as a fuel cell vehicle.

[0003] In a polymer electrolyte fuel cell, by the negative-electrode slack fuel electrode side, the hydrogen of a fuel is consumed and a hydrogen ion and an electron are generated by the ionization reaction expressed with the following reaction formula (1).



Moreover, oxygen, a hydrogen ion, and an electron are consumed and water is generated by the ionization reaction expressed with the following reaction formula (2) on the positive-electrode slack oxidizer pole.



And via the electrolyte which consists of the macromolecule ion exchange membrane which made the hydrogen ion intervene between a fuel electrode and an oxidizer pole among the products of the reaction of a reaction formula (1), via the external circuit which connects a fuel electrode and an oxidizer pole, an electron moves to an oxidizer pole from a fuel electrode, respectively, and is consumed at the reaction of a reaction formula (2).

[0004] Since the electrolyte of this fuel cell is produced in an acid environment at this time, the reversible electrode potential  $E_{H_2}$  of a fuel electrode is expressed with following [type 1] from Nernst's equation.

[0005]

[Formula 1]

$$E_{H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$

[0006] (Among [a formula 1], in a gas constant and T, Kelvin temperature and F show a Faraday constant and a shows [R] activity.)

Moreover, the reversible electrode potential  $E_{O_2}$  of the oxidizer pole of this fuel cell is expressed with following [type 2].

[0007]

[Formula 2]

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H^+}^2}{a_{H_2O}}$$

[0008] ( $E_{O_2}$  show standard oxygen electrode potential among [a formula 2].)

And the principle of a fuel cell makes balanced electromotive force  $E_{O_2} - E_{H_2}$  given from [a formula



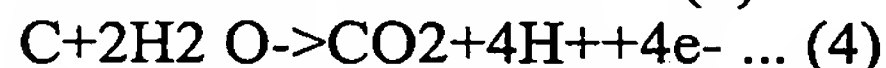
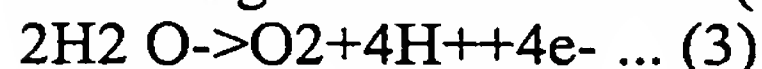
1] and [a formula 2] the electromotive force of a cell.

[0009] In case such a polymer electrolyte fuel cell is carried in an automobile etc., it uses as a stack (set cell) which consists of dozens of pieces in fact, combining the electrode structure which is the base unit of a fuel cell hundreds of pieces.

[0010] By the way, when the automobile in which the stack which consists of a polymer electrolyte fuel cell was carried performs sudden acceleration etc. and it makes this fuel cell produce rapid output fluctuation, corresponding to this output fluctuation, the hydrogen amount of supply of a fuel is increased and it is necessary to supply a high current to a fuel electrode side from a cell. However, the hydrogen supplied as a fuel is a gaseous state, and since it is lacking in the readiness at the time of controlling this amount of supply, at the time of output fluctuation, on real time, the amount of supply of the hydrogen corresponding to increase of the amount of currents follows, does not increase, but later than that timing, it will increase and will be supplied.

[0011] Although supply delay of this hydrogen is several second about room, since the ionic reaction of a reaction formula (1) is promoted so that the current which increases with output fluctuation may be balanced, and many hydrogen is consumed from output fluctuation or before, the hydrogen of a fuel runs short with the fuel electrode immediately after output fluctuation. That is, it will lapse into the lack of a fuel as a fuel cell.

[0012] Nevertheless, in order to maintain the high current which this output fluctuation takes, an electron is supplied from a fuel electrode side in the form where it compensates that the amount of supply of the electron by the reaction of a reaction formula (1) falls in connection with the lack of hydrogen. It is thought that the reaction in the fuel electrode at this time is what is expressed with the following reaction formula (3) and (4).



And in connection with the above-mentioned reaction, the reversible electrode potential of a fuel electrode is [0013] corresponding to EH2 expressed with [a formula 1] corresponding to a reaction formula (1), EO2 expressed with [a formula 2] corresponding to a reaction formula (3), and a reaction formula (4).

[Formula 3]

$$E_{\text{CO}_2} = E_{\text{CO}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^{1/2}_{\text{CO}_2} a^2_{\text{H}^+}}{a^{1/2}_{\text{C}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

[0014] (E0CO2 shows standard 2 carbon monoxide electrode potential among [a formula 3].)

In ECO2 expressed with [a formula 3], although multiplied by the constant according to the mole ratio of each resultant, it is equivalent to total O2 (k, m, and n show a constant.), i.e.,

kEH2+mEO2+nECO2. And the balanced electromotive force of a fuel cell is expressed with EO2-(kEH2+mEO2+nECO2) in this case, when output fluctuation is large, it is set to

EO2<kEH2+mEO2+nECO2, and reverse voltage will arise in a fuel cell. And it will continue a grade for several seconds until supply delay of the hydrogen of a fuel cancels the condition of reverse voltage as mentioned above.

[0015] At this time, the problem that the carbon used for the catalyst support in the catalyst bed which constitutes a fuel electrode is corroded by the reaction of a reaction formula (4), and the engine performance of a fuel electrode deteriorates by it arises in a fuel electrode side. And when the engine performance of such a fuel electrode deteriorates, the generation-of-electrical-energy engine performance of a fuel cell will fall.

[0016] In order to prevent generating of this problem, the thing in which the catalyst which makes the catalyst bed of a fuel electrode promote the electrolysis of water is made to mix with WO 01/No. 15274 official report is indicated conventionally. This thing prevents the corrosion of the carbon of catalyst support by increasing the reaction of a reaction formula (3) and controlling the reaction of the reaction formula (4) which advances in parallel to this.

[0017] However, in order moisture may be insufficient in connection with the electrolysis of water of a reaction formula (3), and it may become difficult to maintain the moistness of a fuel electrode and to prevent this, what is indicated in WO 01/No. 15249 official report adds PTFE resin and graphite to the substrate layer and catalyst bed of a fuel electrode, and is making the moisture content of a fuel electrode increase in the above-mentioned conventional thing. The reaction of a reaction

formula (3) is increased by this, maintaining the moistness of a fuel electrode, the reaction of the reaction formula (4) which advances in parallel to this is controlled, and the corrosion of the carbon of catalyst support is prevented.

[0018] Moreover, what is indicated in WO 01/No. 15255 official report mixes the catalyst which makes the catalyst bed of a fuel electrode promote the electrolysis of water, and adds PTFE resin and the carbon of a graphite configuration to the substrate layer and catalyst bed of a fuel electrode further. Thus, controlling the moisture content of a fuel electrode and enabling it to maintain the moistness, the reaction of a reaction formula (3) is increased and the reaction of the reaction formula (4) which advances in parallel to this is controlled. And this prevents the corrosion of the carbon of catalyst support.

[0019] Furthermore, the rate of catalyst support of a catalyst bed is made to increase to WO 01/No. 15254 official report, or corrosion resistance of catalyst support is raised, and what controls degradation of the fuel electrode component accompanying the reaction of a reaction formula (4) etc. is indicated.

[0020] However, these control the corrosion of carbon and do not fully satisfy the resistance over reverse voltage.

[0021]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when the yield of the oxygen generated at the reaction of a reaction formula (3) becomes large, there is a possibility that various faults may arise by this generation oxygen in the fuel electrode and electrolyte membrane which constitute the electrode structure.

[0022] The generated oxygen combines one of them with the carbon of catalyst support, and resistance of the whole fuel cell makes carbon corrode, and increases. The reaction at this time is expressed with the following reaction formula (5).



Moreover, although a platinum alloy catalyst, such as a platinum-ruthenium alloy, is used for the catalyst matter of a fuel cell in many cases for prevention of CO poisoning of platinum (Pt), the oxygen generated at the reaction of a reaction formula (3) decomposes this alloy catalyst, and it may degrade the catalyst engine performance. Decomposition of the catalyst at this time is expressed with the following reaction formula (6).



Poisoning of the platinum (Pt) separated by the decomposition reaction of a reaction formula (6) will be carried out by CO after all.

[0023] And combustion combination is carried out with the hydrogen of the perimeter of a fuel electrode, a catalyst bed and an electrolyte membrane are degraded by this, or a possibility of making it damaging also has oxygen generated at the reaction of a reaction formula (3). Since the ion exchange resin (Nafion made from DuPont, deflection myon by Asahi Glass Co., Ltd., etc.) of the conventional fluororesin system is the fluorine inclusions of high cost, the hydrocarbon system polymers (polyether ketone etc.) which do not use a fluorine may be used especially for the electrolyte membrane used for a fuel cell. When using such a hydrocarbon system polymer, the polymer frame may be fractured by the oxygen generated at the reaction of a reaction formula (3), an electrolyte membrane is damaged by this, and it becomes impossible to demonstrate the engine performance of a fuel cell.

[0024] This invention makes it the technical problem to offer the fuel electrode which has the catalyst bed which can hold the catalyst engine performance, and to offer the polymer electrolyte fuel cell which has such a fuel electrode and the electrolyte membrane which can hold the electrolyte engine performance in the case of generating of reverse voltage, in case reverse voltage occurs with the lack of a fuel accompanying rapid output fluctuation in view of the above-mentioned trouble.

[0025] Furthermore, this invention makes it a technical problem to offer the approach of controlling the polymer electrolyte fuel cell which can maintain the catalyst engine performance and the electrolyte engine performance at the time of reverse voltage.

[0026]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention constituted what added the metal complex to the fuel electrode for fuel cells which has the



ion conductivity matter, the electronic conduction nature matter, and the catalyst matter as a fuel electrode for polymer electrolyte fuel cells. In the polymer electrolyte fuel cell using this fuel electrode, the metal complex added in the fuel electrode adsorbs, and the oxygen generated when reverse voltage occurs by rapid output fluctuation can prevent degradation of the catalyst matter in the fuel electrode by this oxygen.

[0027] In this case, a metal complex is asked the function which adsorbs oxygen according to the rise of the oxygen tension of a fuel electrode, and is desorbed from oxygen according to reduction in oxygen tension in the operating temperature range of a fuel cell. In case it originates in generating of the oxygen accompanying the lack of a fuel of the fuel electrode at the time of reverse voltage generating and oxygen tension goes up, such a metal complex can adsorb generating oxygen and can prevent degradation of the catalyst matter in a fuel electrode. Moreover, in case delay of supply increase of hydrogen is canceled and the oxygen tension of a fuel electrode decreases, such a metal complex is desorbed from the oxygen to which it stuck, and since it can maintain the activity of the function which carries out adsorption desorption of the oxygen, it can be borne at a reuse. In addition, since it is supplied by the amount of supply in which the hydrogen of a fuel increased as mentioned above in case oxygen is desorbed from a metal complex, oxygen tension does not go up rapidly like [ at the time of reverse voltage generating ], and, for this reason, degradation of the catalyst matter in a fuel electrode is controlled.

[0028] When a metal complex is added and constituted in that fuel electrode, a polymer electrolyte fuel cell equipped with the fuel electrode which counters through the solid-state polyelectrolyte film, and an oxidizer pole and this fuel cell The metal complex added in the fuel electrode can adsorb, and the oxygen generated when reverse voltage occurs by rapid output fluctuation can prevent degradation of the catalyst matter in the fuel electrode by this oxygen, and can prevent degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen.

[0029] In this case, a metal complex is asked the function which adsorbs oxygen according to the rise of the oxygen tension of a fuel electrode, and is desorbed from oxygen according to reduction in oxygen tension in the operating temperature range of a fuel cell. In case it originates in generating of the oxygen accompanying the lack of a fuel of the fuel electrode at the time of reverse voltage generating and oxygen tension goes up, such a metal complex can adsorb generating oxygen, and can prevent degradation of the catalyst matter in a fuel electrode, and can prevent degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen. Moreover, in case delay of supply increase of hydrogen is canceled and the oxygen tension of a fuel electrode decreases, such a metal complex is desorbed from the oxygen to which it stuck, and since it can maintain the activity of the function which carries out adsorption desorption of the oxygen, it can be borne at a reuse. In addition, since it is supplied by the amount of supply in which the hydrogen of a fuel increased as mentioned above in case oxygen is desorbed from a metal complex, oxygen tension cannot go up rapidly like [ at the time of reverse voltage generating ], and, for this reason, degradation of the catalyst matter in a fuel electrode can be controlled, and degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen can be controlled.

[0030] In addition, it is desirable for what is constituted as mentioned above to use a metal phthalocyanine or a metal tetra-phenyl porphyrin as such a metal complex in any [ of a fuel electrode and a fuel cell ] case. The suitable examples of this metal phthalocyanine are an iron phthalocyanine, a copper phthalocyanine, a zinc phthalocyanine, a cobalt phthalocyanine, etc. And the suitable examples of this metal tetra-phenyl porphyrin are an iron tetra-phenyl porphyrin, a copper tetra-phenyl porphyrin, a zinc tetra-phenyl porphyrin, a cobalt tetra-phenyl porphyrin, etc.

[0031] By the way, when the high power polymer electrolyte fuel cell equipped with the fuel electrode which counters through the solid-state polyelectrolyte film, and the oxidizer pole is used and reverse voltage arises in a fuel cell by the output fluctuation If it controls to remove the oxygen generated with the fuel electrode using the amount control means of oxygen prepared in the fuel electrode, degradation of the catalyst matter in the fuel electrode by generating oxygen can be prevented, and degradation of the solid-state polyelectrolyte film by generating oxygen can be prevented. Although the above fuel electrodes are made to contain an additive and being chemically solved as an amount control means of oxygen which can be used in the case of such control, others and a mechanical control means are also included. For example, the device in which gas with large

specific gravity is attracted and removed from hydrogen gas can be used.

[0032] In this case, only the predetermined time immediately after generating of reverse voltage is easy to perform removal of the oxygen by the amount control means of oxygen. The condition of reverse voltage only continues about several seconds, and the amount of supply of hydrogen is increasing at the time of the dissolution of reverse voltage, and oxygen tension is decreasing. For this reason, oxygen tension does not go up rapidly like [ at the time of reverse voltage generating ]. Therefore, only by operating the amount control means of oxygen immediately after generating of reverse voltage about several seconds, degradation of the catalyst matter in a fuel electrode can be controlled efficiently, and degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen can be controlled efficiently.

[0033] Moreover, it is possible to use the oxygen adsorbent which adsorbs oxygen as an amount control means of oxygen according to the rise of the oxygen tension of a fuel electrode, and emits said adsorbed oxygen according to reduction of said oxygen tension. In case it originates in generating of the oxygen accompanying the lack of a fuel of the fuel electrode at the time of reverse voltage generating and oxygen tension goes up, such an oxygen adsorbent can adsorb generating oxygen, and can prevent degradation of the catalyst matter in a fuel electrode, and can prevent degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen. Moreover, in case delay of supply increase of hydrogen is canceled and the oxygen tension of a fuel electrode decreases, such an oxygen adsorbent is desorbed from the oxygen to which it stuck, and since the activity of the function which carries out adsorption desorption of the oxygen is maintainable, it can be used repeatedly. In addition, since it is supplied by the amount of supply in which the hydrogen of a fuel increased as mentioned above in case oxygen is desorbed from an oxygen adsorbent, oxygen tension cannot go up rapidly like [ at the time of reverse voltage generating ], and, for this reason, degradation of the catalyst matter in a fuel electrode can be controlled, and degradation of the solid-state polyelectrolyte film by this oxygen can be controlled.

[0034] And it is desirable as such an oxygen adsorbent to use a metal phthalocyanine or a metal tetra-phenyl porphyrin. The suitable examples of this metal phthalocyanine are an iron phthalocyanine, a copper phthalocyanine, a zinc phthalocyanine, a cobalt phthalocyanine, etc. And the suitable examples of this metal tetra-phenyl porphyrin are an iron tetra-phenyl porphyrin, a copper tetra-phenyl porphyrin, a zinc tetra-phenyl porphyrin, a cobalt tetra-phenyl porphyrin, etc.

[0035]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view of the single cel 1 which constitutes the polymer electrolyte fuel cell of this invention. With reference to drawing 1, through an electrolyte membrane 2, the catalyst beds 3a and 3b of a pair counter, the laminating of the single cel 1 is carried out, and the laminating of the diffusion layers 4a and 4b of a pair is further carried out to the outside of both the catalyst beds 3a and 3b. Air conduction slot 5b in which surrounded hydrogen conduction slot 5a joined to diffusion layer 4a, respectively, and separator 6a carried out the laminating and which was joined to diffusion layer 4b, respectively is surrounded, and separator 6b carries out a laminating and is formed.

[0036] Two or more hydrogen conduction slot 5a is prepared in the direction of a front flesh side of the space of drawing 1, is the both ends of each hydrogen conduction slot 5a, and is connected to the hydrogen feed hopper (not shown) and hydrogen exhaust port (not shown) of the single cel 1, respectively. And in hydrogen conduction slot 5a in the single cel 1, the hydrogen gas which is supplied from a hydrogen feed hopper and discharged from a hydrogen exhaust port contacts diffusion layer 4a, and is supplied to a fuel electrode 7.

[0037] Moreover, two or more air conduction slot 5b is prepared in the longitudinal direction of the space of drawing 1, is the both ends of each air conduction slot 5b, and is connected to air supply opening (not shown) and the air exhaust port (not shown) of the single cel 1, respectively. And in air conduction slot 5b in the single cel 1, the air which is supplied from air supply opening and discharged from an air exhaust port contacts diffusion layer 4b, and is supplied to the oxidizer pole 8.

[0038] The negative-electrode slack fuel electrode 7 of the single cel 1 is constituted, and, as for catalyst bed 3a and diffusion layer 4a, catalyst bed 3b and diffusion layer 4b constitute the positive-electrode slack oxidizer pole 8 of the single cel 1. Since the basic structure of a fuel cell consists of



two electrodes of such the fuel electrode 7 and the oxidizer pole 8, and an electrolyte membrane 2 pinched by this, it says electrodes 7 and 8 and an electrolyte membrane 2 also as the electrode structure. Among the electrode structures, ion conductivity matter, such as ion exchange resin of a fluororesin system, is used for an electrolyte membrane 2 in order to make the hydrogen ion generated by the reaction of the above-mentioned reaction formula (1) in a fuel electrode 7 conduct to the oxidizer pole 8.

[0039] Moreover, the diffusion layers 4a and 4b which constitute the electrode of the electrode structure are formed with the carbon of a porosity configuration etc. so that the air containing the hydrogen gas of a fuel and the oxygen of an oxidizer which are contacted and supplied to this can reach catalyst beds 3a and 3b equally, respectively.

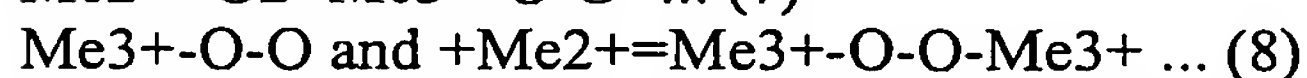
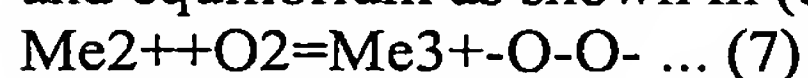
[0040] Catalyst bed 3a of the fuel electrode 7 of the electrode structure consists of the electronic conduction nature matter and metal complexes, such as catalyst matter, such as ion conductivity matter, such as ion-exchange resin of a fluororesin system, and a platinum-ruthenium alloy, and a carbon particle. This catalyst bed 3a can mix the carbon particle, metal complex, and ion-exchange resin solution which supported the catalyst matter, can be considered as a catalyst paste, and can be produced using well-known approaches, such as the approach of applying to the carbon paper which constitutes diffusion layer 4a, or the approach of applying to the film.

[0041] Catalyst bed 3b of the oxidizer pole 8 of the electrode structure consists of electronic conduction nature matter, such as catalyst matter, such as ion conductivity matter, such as ion-exchange resin of a fluororesin system, and platinum, and a carbon particle. This catalyst bed 3b as well as catalyst bed 3a is producible using well-known technique.

[0042] Production of a polymer electrolyte fuel cell which has a fuel electrode 7, the above-mentioned oxidizer pole 8, and an above-mentioned electrolyte membrane 2 can also be performed by the well-known approach.

[0043] A metal complex is added to a fuel electrode 7 for preventing that the reaction of a reaction formula (3) advances in a fuel electrode 7, and the oxygen density of the fuel electrode 7 circumference goes up rapidly at the time of reverse voltage generating when operating a polymer electrolyte fuel cell as described above. What is necessary is just to mix a metal complex about 20 to 40% of the weight at the time of production of a catalyst paste.

[0044] At this time, the metal ion in a metal complex ( $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{3+}$ ) and the oxygen generated by the reaction of a reaction formula (3) react, and it is thought that the following reaction formula (7) and equilibrium as shown in (8) are formed.



In response to the time of an oxygen density going up by the reaction of a reaction formula (3), this oxygen generates a super oxo-complex with a metal complex by the reaction formula (7) and the reaction of (8). Thereby, the rapid rise of the oxygen density of fuel electrode 7 perimeter can be prevented.

[0045] By the way, since a reaction formula (7) and the reaction of (8) are static reaction, if the amount of oxygen to generate falls, a reaction formula (7) and the balance of (8) will be shifted to the hard flow (from the right-hand side of a static reaction type to the left lateral) of a static reaction type. As described above, increase of the amount of supply of the hydrogen of a fuel delays and occurs, and the reverse voltage of a fuel cell will be canceled if the hydrogen amount of supply increases. Then, the reaction of a reaction formula (3) has ceased mostly and an oxygen density falls relatively conjointly with the shift of a reaction formula (7) and the forward direction (from the left-hand side of a static reaction type to the direction of right-hand side) of (8) having advanced by then. Then, a shift to a reaction formula (7) and the hard flow of the reaction of (8) advances, and oxygen occurs again. However, at this time, since the amount of supply of hydrogen gas has already increased with the dissolution of reverse voltage, as compared with the time of generating of reverse voltage, an oxygen density does not go up rapidly and degradation of the component of the fuel cell by this is mitigated.

[0046] Moreover, it is sufficient for a metal complex adsorbing oxygen in [ until reverse voltage is canceled (i.e., until the amount of supply of hydrogen increases behind time) ] several seconds, and as described above, it is having the function which responds to an oxygen density, and is adsorbed or

desorbed from oxygen, and the oxygen adsorption function of a metal complex is repeatedly effective. Therefore, if the oxygen adsorbent using such a metal complex is used as an amount control means of oxygen of the generating oxygen in a fuel electrode, the oxygen of a fuel electrode is efficiently removable.

[0047] There is a metal phthalocyanine metallurgy group tetra-phenyl porphyrin in the metal complex which has such an oxygen adsorption function, and since especially a metal tetra-phenyl porphyrin forms the stable super oxo-complex as shown in a reaction formula (8), it is still more useful.

[0048] Moreover, as the above-mentioned metal phthalocyanine, an iron phthalocyanine, a copper phthalocyanine, a zinc phthalocyanine, a cobalt phthalocyanine, etc. can be used, and an iron tetra-phenyl porphyrin, a copper tetra-phenyl porphyrin, a zinc tetra-phenyl porphyrin, a cobalt tetra-phenyl porphyrin, etc. can be used as a metal tetra-phenyl porphyrin.

[0049] In addition, the gestalt of operation of this invention adds the above metal complexes to a fuel electrode, and removes the oxygen generated in a fuel electrode by the oxygen adsorption function of a metal complex, using this as an amount control means of oxygen. It may change to the thing based on such a chemical operation, and what removes the oxygen generated in a fuel electrode by the mechanical work may be used. The device in which only the predetermined time immediately after reverse voltage generating (about several seconds) attracts and removes gas with large specific gravity from hydrogen gas as an example of a mechanical control means can be mentioned.

[0050]

[Example] The reverse voltage simulation test shown by following [trial 1] is used for evaluation of the single cel of a fuel cell.

[0051] The air (40% of utilization factors) of 1.0 atmospheric pressures is supplied to an oxidizer pole from air supply opening of a single cel through a [trial 1] air circulation slot, and the hydrogen (80% of utilization factors) of 1.0 atmospheric pressures is supplied to a fuel electrode from the hydrogen feed hopper of a single cel through a hydrogen circulation slot. Cel temperature is made into 80 degrees C, and it humidifies by supplying a steam to the air and hydrogen for supply by the bubbling method. The generation-of-electrical-energy current of a single cel is taken out with the current terminal of the separator A of a single cel, and Separator B, and the electrical potential difference of a single cel is measured by making current density into 0.5 A/cm<sup>2</sup> by external variable resistance.

[0052] Connecting an external power to the current terminal of Separator A and Separator B, and maintaining the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>, after performing an amplitude measurement and passing for 5 minutes in this condition, the hydrogen gas supplied from a hydrogen feed hopper is changed to nitrogen gas, and this condition is maintained for 10 seconds. Under the present circumstances, the nitrogen gas discharged from a hydrogen exhaust port at the time of nitrogen gas circulation is connected to gas-chromatograph equipment, and the gas constituents discharged are identified.

[0053] After while [ 10 seconds ] maintaining circulation of nitrogen gas passes, nitrogen gas is again changed to hydrogen gas, and measurement of an electrical potential difference is continued for 5 minutes.

[0054] The cycle which made 1 cycle the generation of electrical energy (hydrogen gas supply) for 5 minutes is repeated several times. above-mentioned 5-minute generation-of-electrical-energy (hydrogen gas supply) -> -- fuel starvation during 10 seconds (nitrogen gas supply, external power actuation) -> -- Measurement of the generation-of-electrical-energy engine performance after the cycle test termination of a single cel, measurement of CO-proof poisoning engine performance after the cycle test termination of a single cel, identification of the generating gas at the time of the fuel starvation of a single cel, and analysis of the distribution condition of the metallic element in a single cel are performed.

[0055] The support concentration of a [example 1] platinum-ruthenium alloy fully mixed 140g (the product made from DuPont: Nafion SE5112) of ion-exchange-resin solutions, 5g of water, and 45g of isopropyl alcohol solutions to 10g of things which carried out weighing capacity of the platinum-ruthenium alloy support carbon catalyst (Tanaka Kikinzoku Kogyo make: TEC 61E54) which is 54%, and the iron phthalocyanine complex (Aldrich make) powder to the rate of the weight ratio 7:3,



and produced the catalyst paste to them. Subsequently, after having adjusted so that alloy concentration might serve as 0.3 mg/cm<sup>2</sup>, and applying a catalyst paste on the carbon paper which gave a water-repellent finish in PTFE beforehand, it dried, isopropyl alcohol and water were removed and the fuel electrode was produced.

[0056] 10g (Tanaka Kikinzoku Kogyo make: TEC10E50E) of platinum support carbon catalysts which set the weight ratio of carbon black and platinum to 50:50, and 100g [ of ion-exchange-resin solutions ] (product made from DuPont: Nafion SE5112) and glycerol (product made from Kanto chemistry) 5g were mixed, and the catalyst paste was produced. Subsequently, it dried and the oxidizer pole was produced, after having adjusted so that platinum concentration might serve as 0.3 mg/cm<sup>2</sup>, and applying a catalyst paste on the carbon paper which gave a water-repellent finish in PTFE beforehand.

[0057] The polyelectrolyte film (the product made from DuPont: Nafion) was put on the fuel electrode and the oxidizer pole, and the electrode structure of a fuel cell was produced in hot pressing. It inserted with the separator B which prepared Separator A, hydrogen feed hopper and hydrogen conduction slot in which air supply opening, the air conduction slot, and the air exhaust port were prepared for this electrode structure, and the hydrogen exhaust port, and the single cel was produced.

[0058] Thus, the reverse voltage simulation test shown in the single cel of the obtained fuel cell by [trial 1] was performed.

[0059] As metal complex powder mixed at the time of catalyst paste production of a [example 2] fuel electrode, except having used iron tetra-phenyl porphyrin complex (Aldrich make) powder instead of iron phthalocyanine complex (Aldrich make) powder, the single cel of a fuel cell was produced like [the example 1], and the reverse voltage simulation test shown by [trial 1] was performed.

[0060] Except having produced the catalyst paste of a fuel electrode, without mixing the [example 1 of comparison] metal complex, the single cel of a fuel cell was produced like [the example 1], and the reverse voltage simulation test shown by [trial 1] was performed.

[0061] Drawing 2 shows aging of the terminal voltage of the single cel of [an example 1], [an example 2], and the [example 1 of a comparison]. As shown in drawing 2 (a) in any case, reverse voltage is carrying out short-time generating as the measuring time for a short time immediately after 5-minute progress (T1-T2). the enlarged drawing by the side of T1-T2 close [ close reverse voltage generates drawing 2 (b) ] -- it is -- reverse voltage -- from the generating -- at most -- it turns out that it has canceled in about 10 seconds.

[0062] Drawing 3 shows the measurement result of the generation-of-electrical-energy engine performance after the cycle test termination of each \*\* cel of [an example 1], [an example 2], and the [example 1 of a comparison]. Each current density at the time of measurement was made into 0.5 A/cm<sup>2</sup>. As for the single cel of [the example 1 of a comparison], a generation of electrical energy is no longer obtained to the generation-of-electrical-energy engine performance of the single cel of [an example 1] and a [an example 2] being maintained good after the number 10 times of trial cycles.

[0063] Drawing 4 shows the measurement result for what added 50 ppm of COs in each \*\* cel of [an example 1], [an example 2], and the [example 1 of a comparison], and measured the generation-of-electrical-energy engine performance as CO-proof poisoning engine performance after the cycle test termination of each \*\* cel. As for the single cel of [the example 1 of a comparison], a generation of electrical energy is no longer obtained to the generation-of-electrical-energy engine performance of the single cel of [an example 1] and a [an example 2] being maintained good after the number 7 times of trial cycles. Thereby, in [the example 1 of a comparison], the reaction of a reaction formula (6) advances and having caused catalyst loss is admitted.

[0064] Next, the identification result (however, hydrogen gas and nitrogen gas are removed) of the generating gas at the time of the fuel starvation of each \*\* cel of [an example 1], [an example 2], and the [example 1 of a comparison] is shown in following [table 1].

[0065]

[Table 1]



経過時間	実施例 1	実施例 2	比較例 1
1分～5分	—	—	—
5分～5分10秒	—	—	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
5分10秒～7分	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
7分～10分	O <sub>2</sub> (減衰)	O <sub>2</sub> (減衰)	—

[0066] From [Table 1], it is admitted in [the example 1 of a comparison] that the reaction formula (3) and the reaction of (4) are advancing at the time of reverse voltage generating (elapsed time: 5 minutes - 5 minutes and 10 seconds). Moreover, in [an example 1] and [an example 2], by the function in which an iron phthalocyanine and an iron tetra-phenyl porphyrin carry out adsorption desorption of the oxygen, respectively, adsorption of oxygen is performed good to these iron complexes at the time of reverse voltage generating, and the oxygen with which these iron complexes were adsorbed immediately after the reverse voltage dissolution (elapsed time: - (5-minute and 10 seconds) 7 minutes) \*\*\*\*s. And after a reverse voltage dissolution (elapsed time: 7 minutes - 10 minutes), the amount of oxygen in which the iron complex was adsorbed is drained, and since the amount of oxygen from which it will be desorbed from now on decreased, it is admitted that an attenuation inclination is shown as oxygen identified at this time.

[0067] Furthermore, the analysis result of the distribution condition of the metallic element in each \*\* cel of [an example 1], [an example 2], and the [example 1 of a comparison] is shown in following [table 2].

[0068]

[Table 2]

	実施例1	実施例2	比較例1
燃料極	Pt, Ru, C, S, F, O	Pt, Ru, C, S, F, O	Pt, Ru, C, S, F, O
電解膜	C, S, F	C, S, F	C, S, F
酸化剤極	Pt, C, S, F	Pt, C, S, F	Pt, Ru, C, S, F

[0069] From [Table 2], existence of the ruthenium element of the fuel electrode origin was checked only on the oxidizer pole of [the example 1 of a comparison]. In [the example 1 of a comparison], since the electrolyte membrane was damaged by the oxygen generated at the reaction of a reaction formula (3), it is admitted that the ruthenium element of a fuel electrode moved in the inside of an electrolyte membrane, and it arrived at the oxidizer pole.

[0070]

[Effect of the Invention] Since the fuel electrode of this invention adds metal complexes, such as an iron phthalocyanine and an iron tetra-phenyl porphyrin, and is formed, it can remove the oxygen generated at the time of reverse voltage generating by the oxygen adsorption function of these metal complexes, and can prevent degradation of the catalyst matter by generating oxygen, or catalyst support, so that clearly from the above explanation.

[0071] Moreover, since the polymer electrolyte fuel cell of this invention has the fuel electrode which added the above-mentioned metal complex and is constituted, it can remove the oxygen generated at the time of reverse voltage generating, and can prevent degradation and breakage of the component of fuel electrodes, such as catalyst matter, or an electrolyte membrane.

[0072] Furthermore, in case a polymer electrolyte fuel cell is controlled by the amount control means of oxygen using the above-mentioned metal complex as an oxygen adsorbent etc., only the predetermined time immediately after reverse voltage generating is sufficient for removal of the oxygen by the amount control means of oxygen, and the control approach of the polymer electrolyte fuel cell of this invention is efficient. And if the oxygen adsorbent which consists of the above-mentioned metal complex which responds to the change in the partial pressure of the oxygen to generate as such an amount control means of oxygen, and can be adsorbed or desorbed from oxygen is used, use of a repeat is possible for this oxygen adsorbent, and it can control still better effectiveness. And a long lasting polymer electrolyte fuel cell is obtained by using such a control approach.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the single cel of a polymer electrolyte fuel cell

[Drawing 2] (a) The graphical representation showing aging of the terminal voltage of (b) single cel, and its enlarged drawing

[Drawing 3] The graphical representation showing the generation-of-electrical-energy engine performance after the cycle test termination of a single cel

[Drawing 4] The graphical representation showing CO-proof poisoning engine performance after the cycle test termination of a single cel

[Description of Notations]

2 Electrolyte Membrane

7 Fuel Electrode

8 Oxidizer Pole

---

[Translation done.]

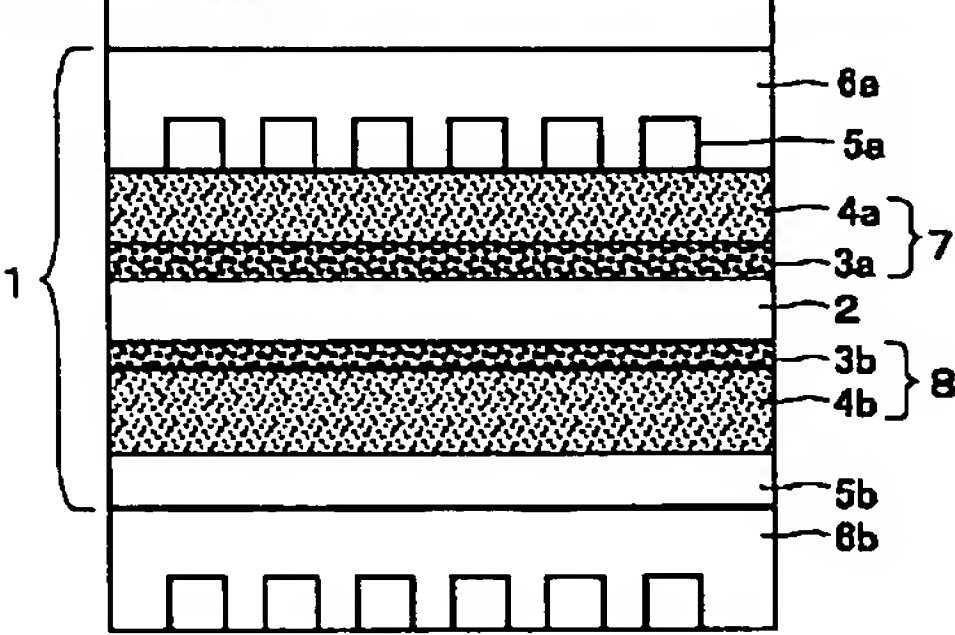
\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

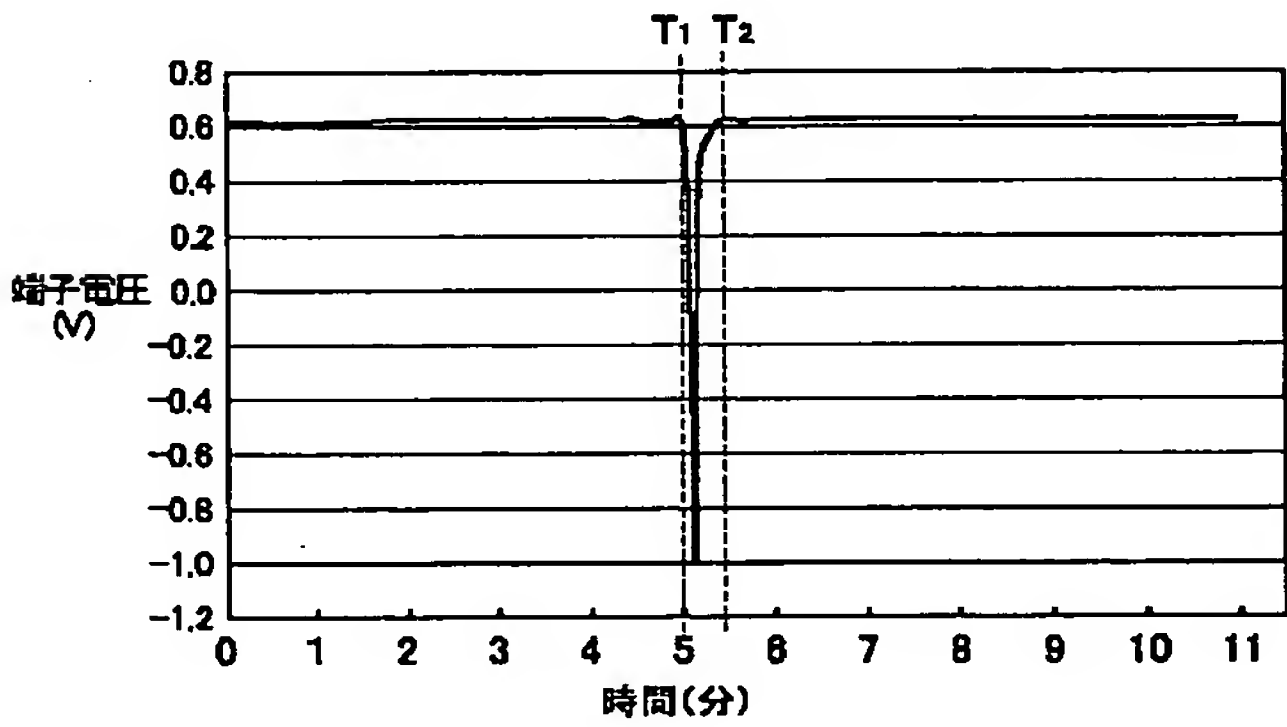
DRAWINGS

[Drawing 1]

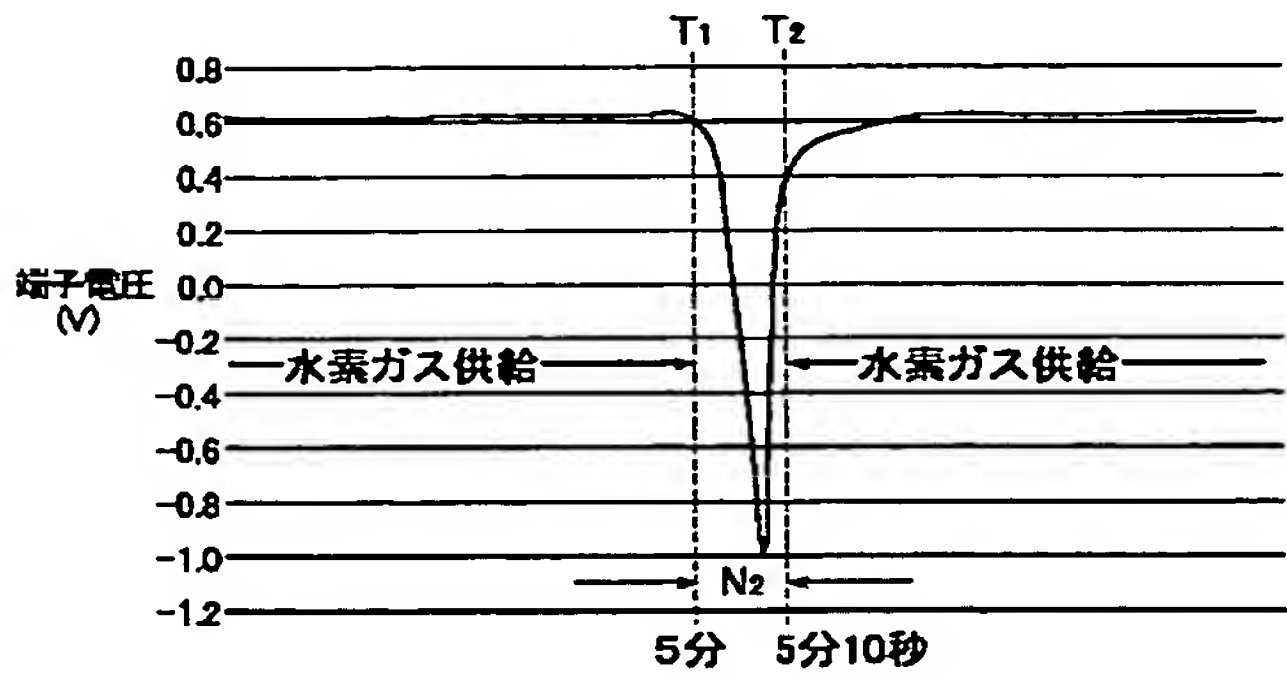


[Drawing 2]

(a)

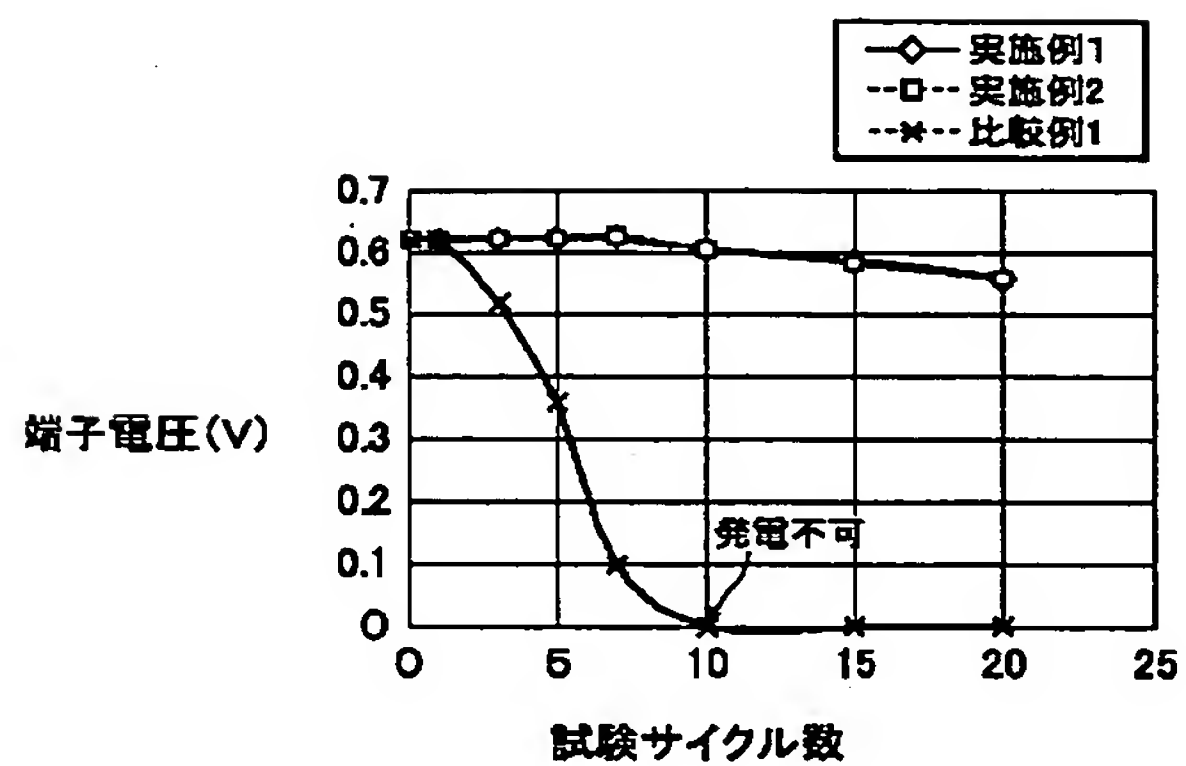


(b)

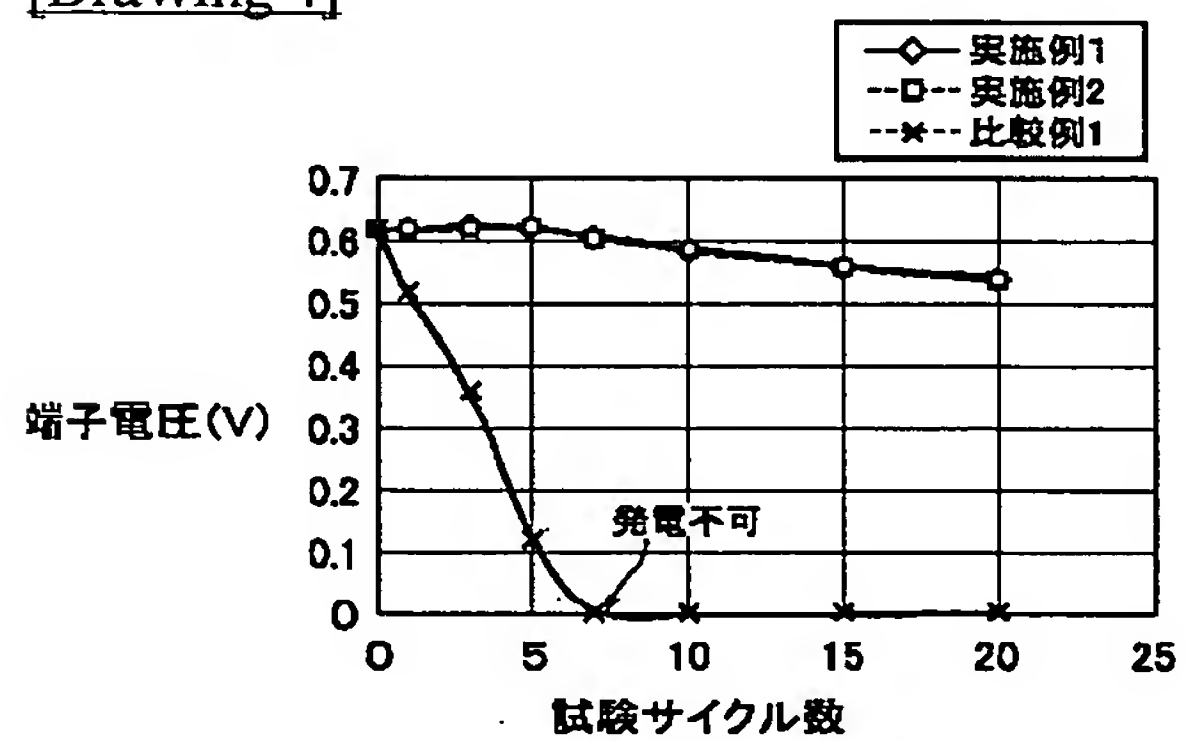


[Drawing 3]





[Drawing 4]



[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168442

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-368964

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2001

(72)Inventor : FUKUDA KAORU

ANDO KEISUKE

TANI MASAKI

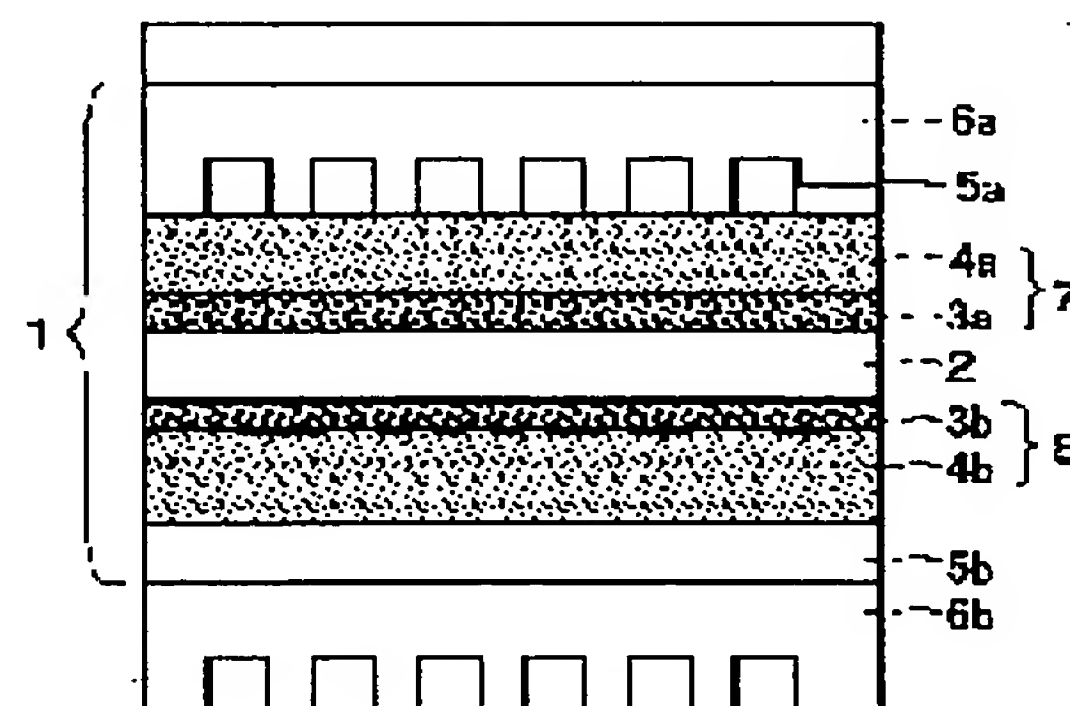
IWAZAWA TSUTOMU

(54) FUEL ELECTRODE FOR SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL AND SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL AS WELL AS CONTROLLING METHOD OF SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer-type fuel cell which has a fuel electrode having a catalyst layer capable of retaining a catalyst performance when a reverse voltage is generated because of a fuel shortage accompanying rapid output power fluctuations and which has an electrolyte film capable of retaining an electrolyte performance when the reverse voltage is generated.

SOLUTION: A metallic complex is added to a fuel electrode 7 of the solid polymer-type fuel cell provided with the fuel electrode 7 and an oxidizer electrode 8 opposing each other via the solid polymer electrolyte film 2. Because this metallic complex adsorbs oxygen in accordance with an increase in the oxygen partial pressure of the fuel electrode 7 and desorbs oxygen in accordance with a decrease in the oxygen partial pressure within an actuating temperature range of the fuel cell, oxygen generated at the time of generation of a reverse voltage can be removed efficiently, and deterioration and breakage of the catalyst substance and the electrolyte film of the fuel cell can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-168442

(P2003-168442A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

H 0 1 M 4/86  
8/04  
8/10

H 0 1 M 4/86  
8/04  
8/10

B 5 H 0 1 8  
H 5 H 0 2 6  
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-368964(P2001-368964)

(22)出願日 平成13年12月3日(2001.12.3)

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 福田 薫

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 安藤 敬祐

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(74)代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外2名)

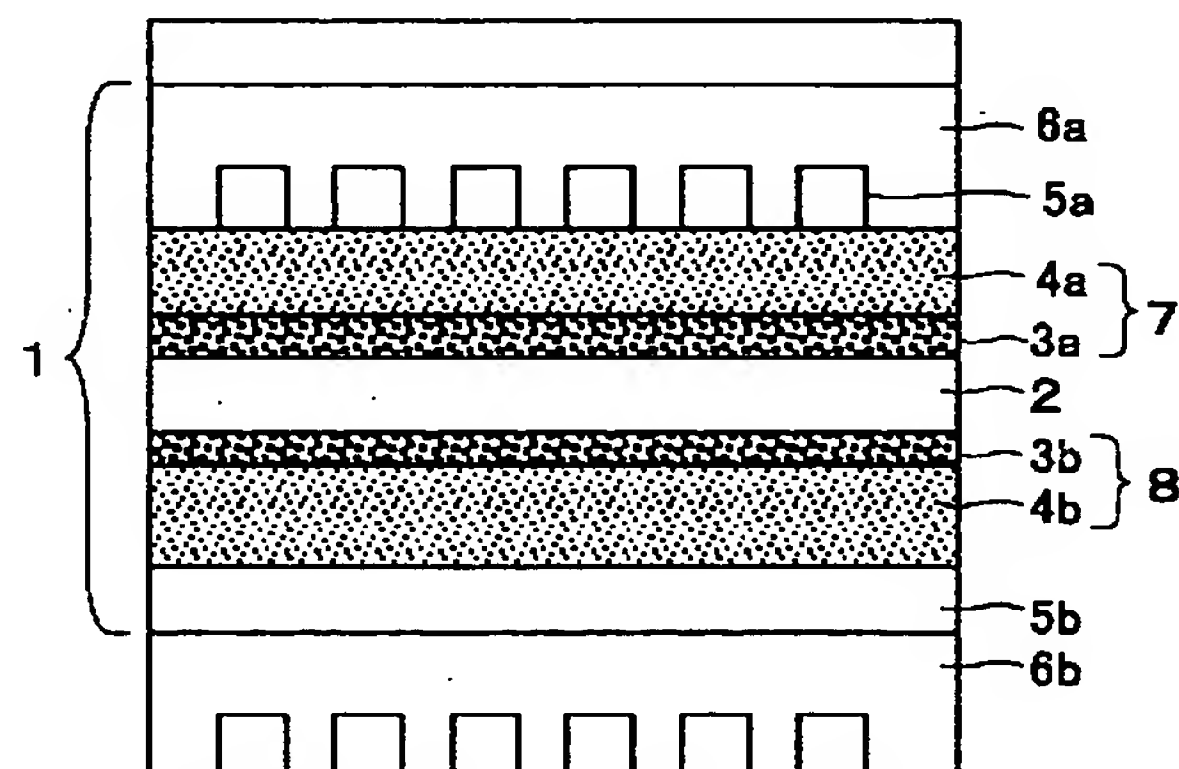
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用燃料極及び固体高分子型燃料電池並びに固体高分子型燃料電池の制御方法

(57)【要約】

【課題】急激な出力変動に伴う燃料不足により逆電圧が発生する際に、触媒性能を保持し得る触媒層を有する燃料極と、逆電圧の発生の際に電解質性能を保持し得る電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】固体高分子電解質膜2を介して対向する燃料極7と酸化剤極8とを備える固体高分子型燃料電池の燃料極7に金属錯体を添加する。この金属錯体は、燃料電池の作動温度範囲において、燃料極7の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、酸素分圧の減少に応じて酸素を脱離するので、逆電圧発生時に発生する酸素を効率的に除去することができ、燃料電池の触媒物質や電解質膜の劣化や破損を防止できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒物質とを有し、金属錯体が添加されたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用燃料極。

【請求項2】前記金属錯体は、前記燃料電池の作動温度範囲において、前記燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、前記酸素分圧の減少に応じて酸素を脱離することを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用燃料極。

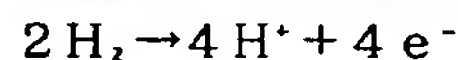
【請求項3】前記金属錯体は、金属フタロシアニンまたは金属テトラフェニルボルフィリンから成ることを特徴とする請求項1または2に記載の固体高分子型燃料電池用燃料極。

【請求項4】固体高分子電解質膜を介して対向する燃料極と酸化剤極とを備え、前記燃料極に金属錯体を添加したことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

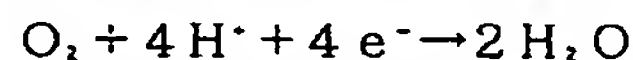
【請求項5】前記金属錯体は、前記燃料電池の作動温度範囲において、前記燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、前記酸素分圧の減少に応じて酸素を脱離することを特徴とする請求項4に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】前記金属錯体は、金属フタロシアニンまたは金属テトラフェニルボルフィリンから成ることを特徴とする請求項4または5に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項7】固体高分子電解質膜を介して対向する燃料極と酸化剤極とを備えた高出力固体高分子型燃料電池の出力変動により、該燃料電池内に逆電圧が生じたときに前記燃料極で発生した酸素を、前記燃料極に設けた酸素\*



また、正極たる酸化剤極で、下記反応式(2)で表されるイオン化反応により、酸素と水素イオンと電子とが消費



そして、反応式(1)の反応の生成物のうち、水素イオンは、燃料極と酸化剤極との間に介在させた高分子イオン交換膜から成る電解質を経由し、また、電子は燃料極と酸化剤極とを接続する外部回路を経由して、燃料極から酸化剤極にそれぞれ移動して、反応式(2)の反応で消費される。

【0004】このとき、この燃料電池の電解質は酸性環境で作製されるので、燃料極の平衡電位 $E_{\text{H}_2}$ は、ネルンストの式から下記【式1】で表される。

【0005】

【式1】

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}}$$

【0006】(【式1】中、Rは気体定数、Tはケルビン温度、Fはファラデー定数、aは活量を示す。)

また、この燃料電池の酸化剤極の平衡電位 $E_{\text{O}_2}$ は下記【式2】で表される。

\*量制御手段を用いて除去することを特徴とする固体高分子型燃料電池の制御方法。

【請求項8】前記酸素量制御手段による酸素の除去を、前記逆電圧の発生直後の所定時間行うことを特徴とする請求項7に記載の固体高分子型燃料電池の制御方法。

【請求項9】前記酸素量制御手段として、前記燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、前記酸素分圧の減少に応じて前記吸着された酸素を放出する酸素吸着剤を用いることを特徴とする請求項7または8に記載の固体高分子型燃料電池の制御方法。

【請求項10】前記酸素吸着剤として、金属フタロシアニンまたは金属テトラフェニルボルフィリンを用いることを特徴とする請求項9に記載の固体高分子型燃料電池の制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池用燃料極、及び、固体高分子型燃料電池、並びに、固体高分子型燃料電池の制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池など多種類の燃料電池のうち、固体高分子型燃料電池は、コンパクトに構成でき、低温で高出力の作動が可能のため、燃料電池車等の電力源として有望視されている。

【0003】固体高分子型燃料電池では、負極たる燃料極側で、下記反応式(1)で表されるイオン化反応により、燃料の水素が消費され、水素イオンと電子とが生成される。



※費され、水が生成される。



【0007】

【式2】

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

【0008】(【式2】中、 $E_{\text{O}_2}^\circ$ は標準酸素電極電位を示す。)

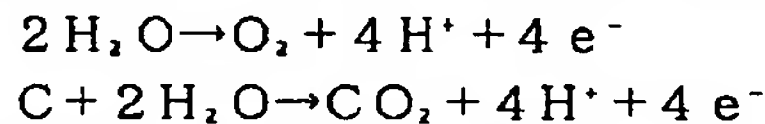
そして、【式1】と【式2】とから与えられる平衡起電力 $E_{\text{O}_2} - E_{\text{H}_2}$ を電池の起電力とするのが燃料電池の原理である。

【0009】このような固体高分子型燃料電池を自動車等に搭載する際は、実際には、燃料電池の基本単位である電極構造体を数十個から数百個組み合わせて成るスタック(集合電池)として用いる。

【0010】ところで、固体高分子型燃料電池から成るスタックを搭載した自動車等で急加速などを行って、この燃料電池に急激な出力変動を生じさせる場合、この出力変動に対応して、燃料極側において燃料の水素供給量

を増大させて電池から大電流を供給する必要がある。しかし、燃料として供給される水素は気体状態であり、この供給量を制御する際の即応性に乏しいため、電流量の増大に見合う水素の供給量は、出力変動時にリアルタイムに追従して増大するのではなく、そのタイミングより遅れて増大して供給されることになる。

【0011】この水素の供給遅延は数秒間程度であるが、出力変動直後の燃料極では、出力変動に伴い増大する電流に見合うように反応式(1)のイオン反応が促進\*



そして、上記の反応に伴い、燃料極の平衡電位は、反応式(1)に対応して[式1]で表される $E_{\text{H}_2}$ 、及び、反応式(3)に対応して[式2]で表される $E_{\text{O}_2}$ 、及び、反応式(4)に対応する、

【0013】

[式3]

$$E_{\text{CO}_2} = E_{\text{CO}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^{1/2}_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}}{a^{1/2}_{\text{C}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

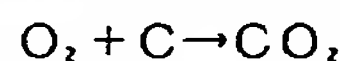
【0014】([式3]中、 $E_{\text{CO}_2}^0$ は標準二酸化炭素電極電位を示す。)

[式3]で表される $E_{\text{CO}_2}$ を、それぞれの反応生成物のモル比に応じて定数を乗じたものの総和、即ち、 $kE_{\text{H}_2} + mE_{\text{O}_2} + nE_{\text{CO}_2}$  ( $k, m, n$ は定数を示す。)に相当する。そして、この場合、燃料電池の平衡起電力は、 $E_{\text{O}_2} - (kE_{\text{H}_2} + mE_{\text{O}_2} + nE_{\text{CO}_2})$ で表され、出力変動が大きいと、 $E_{\text{O}_2} < kE_{\text{H}_2} + mE_{\text{O}_2} + nE_{\text{CO}_2}$ となり、燃料電池に逆電圧が生じることになる。そして、逆電圧の状態は、上記のように燃料の水素の供給遅延が解消するまでの数秒間程度続くことになる。

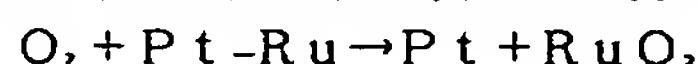
【0015】このとき、燃料極側では、反応式(4)の反応により、燃料極を構成する触媒層中の触媒担体に用いられるカーボンが腐食されて燃料極の性能が劣化するという問題が生じる。そして、このような燃料極の性能が劣化することにより、燃料電池の発電性能が低下することとなる。

【0016】この問題の発生を防止するため、従来、W001/15274号公報により、燃料極の触媒層に水の電気分解を促進させる触媒を混入させるものが開示されている。このものは、反応式(3)の反応を増大させ、これと並行して進行する反応式(4)の反応を抑制することにより、触媒担体のカーボンの腐食を防止する。

【0017】ところが、上記従来のものでは、反応式(3)の水の電気分解に伴って水分が不足し、燃料極の\*



また、燃料電池の触媒物質は、白金(Pt)のCO被毒の防止のため、白金-ルテニウム合金など白金合金触媒を用いることが多いが、反応式(3)の反応で生成した★



\*され、出力変動以前より水素が多く消費されるため、燃料の水素が不足する。即ち、燃料電池としては燃料不足に陥ることになる。

【0012】それにもかかわらず、この出力変動に要する大電流を維持するため、水素不足に伴って反応式

(1)の反応による電子の供給量が低下するのを補償する形で、燃料電極側から電子が供給される。このときの燃料極における反応は、下記反応式(3)及び(4)で表されるものであると考えられる。

... (3)

... (4)

※保湿性を維持することが難しくなることがあり、これを防ぐため、W001/15249号公報で開示されるものは、燃料極の下地層や触媒層にPTFE樹脂やグラファイトを添加し、燃料極の含水量を増加させている。これにより、燃料極の保湿性を維持しながら反応式(3)の反応を増大させ、これと並行して進行する反応式(4)の反応を抑制して、触媒担体のカーボンの腐食を防止する。

【0018】また、W001/15255号公報で開示するものは、燃料極の触媒層に水の電気分解を促進させる触媒を混入し、さらに、燃料極の下地層や触媒層にPTFE樹脂やグラファイト形状のカーボンを添加する。このようにして燃料極の含水量を制御してその保湿性を維持できるようにしながら、反応式(3)の反応を増大させ、これと並行して進行する反応式(4)の反応を抑制する。そして、これにより、触媒担体のカーボンの腐食を防止する。

【0019】さらに、W001/15254号公報には、触媒層の触媒担持率を増加させたり、触媒担体の耐腐食性を向上させたりして、反応式(4)の反応等に伴う燃料極構成材料の劣化を抑制するものが開示されている。

【0020】しかしながら、これらはカーボンの腐食を抑制するものであり、逆電圧に対する耐性を十分に満足するものではない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】ところで、反応式

(3)の反応で生成される酸素の発生量が大きくなる

と、この生成酸素により、電極構造体を構成する燃料極や電解質膜に種々の不具合が生じるおそれがある。

【0022】その一つは、生成した酸素が触媒担体のカーボンと化合し、カーボンを腐食させ、燃料電池全体の抵抗が増大するというものである。このときの反応は下記反応式(5)で表される。

... (5)

★酸素がこの合金触媒を分解して触媒性能を劣化させることもある。このときの触媒の分解は下記反応式(6)で表される。

... (6)



反応式(6)の分解反応により分離された白金(Pt)は、結局COにより被毒されてしまう。

【0023】そして、反応式(3)の反応で生成される酸素が、燃料極周囲の水素と燃焼化合し、これにより触媒層や電解質膜を劣化させたり破損させたりするおそれもある。特に、燃料電池に用いる電解質膜は、従来のフッ素樹脂系のイオン交換樹脂(DuPont製Nafion、旭硝子社製フレミオン等)が高コストのフッ素含有物であることから、フッ素を用いない炭化水素系ポリマー(ポリエーテルケトンなど)を用いることがある。このような炭化水素系ポリマーを用いる場合、そのポリマー骨格が、反応式(3)の反応で生成される酸素により破断されることがあり、これにより電解質膜が破損して燃料電池の性能が発揮できなくなる。

【0024】本発明は、上記問題点に鑑み、急激な出力変動に伴う燃料不足により逆電圧が発生する際に、触媒性能を保持し得る触媒層を有する燃料極を提供し、また、このような燃料極と、逆電圧の発生の際に電解質性能を保持し得る電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池を提供することを課題としている。

【0025】さらに、本発明は、逆電圧時に触媒性能や電解質性能を保ち得る固体高分子型燃料電池を制御する方法を提供することを課題とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒物質とを有する燃料電池用燃料極に金属錯体を添加したものを固体高分子型燃料電池用燃料極として構成した。この燃料極を用いた固体高分子型燃料電池において、急激な出力変動により逆電圧が発生するときに発生する酸素が、燃料極中に添加された金属錯体により吸着され、この酸素による燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができる。

【0027】この場合、金属錯体に求められるのは、燃料電池の作動温度範囲において、燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、酸素分圧の減少に応じて酸素を脱離する機能である。このような金属錯体は、逆電圧発生時の燃料極の燃料不足に伴う酸素の発生に起因して酸素分圧が上昇する際に、発生酸素を吸着して、燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができる。また、このような金属錯体は、水素の供給増大の遅延が解消されて燃料極の酸素分圧が減少する際に、吸着した酸素を脱離して、酸素を吸着脱離する機能の活性を維持することができるので再使用に耐え得る。なお、金属錯体から酸素が脱離する際は、上記のように燃料の水素が増大した供給量で供給されているので、逆電圧発生時のように酸素分圧が急激に上昇することなく、このため、燃料極中の触媒物質の劣化は抑制される。

【0028】そして、固体高分子電解質膜を介して対向する燃料極と酸化剤極とを備える固体高分子型燃料電池

を、その燃料極に金属錯体を添加して構成すると、この燃料電池は、急激な出力変動により逆電圧が発生するときに発生する酸素が、燃料極中に添加された金属錯体により吸着され、この酸素による燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を防止することができる。

【0029】この場合、金属錯体に求められるのは、燃料電池の作動温度範囲において、燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、酸素分圧の減少に応じて酸素を脱離する機能である。このような金属錯体は、逆電圧発生時の燃料極の燃料不足に伴う酸素の発生に起因して酸素分圧が上昇する際に、発生酸素を吸着して、燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を防止することができる。また、このような金属錯体は、水素の供給増大の遅延が解消されて燃料極の酸素分圧が減少する際に、吸着した酸素を脱離して、酸素を吸着脱離する機能の活性を維持することができるので再使用に耐え得る。なお、金属錯体から酸素が脱離する際は、上記のように燃料の水素が増大した供給量で供給されているので、逆電圧発生時のように酸素分圧が急激に上昇することなく、このため、燃料極中の触媒物質の劣化を抑制することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を抑制することができる。

【0030】なお、上記のように構成するものが、燃料極と燃料電池とのいずれの場合も、このような金属錯体として金属フタロシアニンまたは金属テトラフェニルボルフィリンを用いることが望ましい。この金属フタロシアニンの好適例は、鉄フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、コバルトフタロシアニンなどである。そして、この金属テトラフェニルボルフィリンの好適例は、鉄テトラフェニルボルフィリン、銅テトラフェニルボルフィリン、亜鉛テトラフェニルボルフィリン、コバルトテトラフェニルボルフィリンなどである。

【0031】ところで、固体高分子電解質膜を介して対向する燃料極と酸化剤極とを備えた高出力固体高分子型燃料電池を用いる場合、その出力変動により燃料電池内に逆電圧が生じたときに、燃料極で発生した酸素を、燃料極に設けた酸素量制御手段を用いて除去するように制御すれば、発生酸素による燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができ、また、発生酸素による固体高分子電解質膜の劣化を防止することができる。このような制御の際に用いることができる酸素量制御手段としては、上記のような燃料極に添加剤を含有させ化学的に解決するものの他、機械的な制御手段をも含む。例えば、水素ガスより比重の大きいガスを吸引して除去する機構を用いることができる。

【0032】この場合、酸素量制御手段による酸素の除去は、逆電圧の発生直後の所定時間だけ行うもので良い。逆電圧の状態は数秒程度続くだけであり、また、逆

電圧の解消時には、水素の供給量が増大しており、酸素分圧が減少している。このため、逆電圧発生時のように酸素分圧が急激に上昇することはない。したがって、酸素量制御手段を、逆電圧の発生直後の数秒程度作動させるだけで、燃料極中の触媒物質の劣化を効率的に抑制することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を効率的に抑制することができる。

【0033】また、酸素量制御手段として、燃料極の酸素分圧の上昇に応じて酸素を吸着し、前記酸素分圧の減少に応じて前記吸着された酸素を放出する酸素吸着剤を用いることが可能である。このような酸素吸着剤は、逆電圧発生時の燃料極の燃料不足に伴う酸素の発生に起因して酸素分圧が上昇する際に、発生酸素を吸着して、燃料極中の触媒物質の劣化を防止することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を防止することができる。また、このような酸素吸着剤は、水素の供給増大の遅延が解消されて燃料極の酸素分圧が減少する際に、吸着した酸素を脱離して、酸素を吸着脱離する機能の活性を維持することができるので繰り返し使用できる。なお、酸素吸着剤から酸素が脱離する際は、上記のように燃料の水素が増大した供給量で供給されているので、逆電圧発生時のように酸素分圧が急激に上昇することはない。このため、燃料極中の触媒物質の劣化を抑制することができ、また、この酸素による固体高分子電解質膜の劣化を抑制することができる。

【0034】そして、このような酸素吸着剤として、金属フタロシアニンまたは金属テトラフェニルポルフィリンを用いるのが望ましい。この金属フタロシアニンの好適例は、鉄フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、コバルトフタロシアニンなどである。そして、この金属テトラフェニルポルフィリンの好適例は、鉄テトラフェニルポルフィリン、銅テトラフェニルポルフィリン、亜鉛テトラフェニルポルフィリン、コバルトテトラフェニルポルフィリンなどである。

【0035】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の固体高分子型燃料電池を構成する単セル1の断面図である。図1を参照して、単セル1は、電解質膜2を介して一对の触媒層3a、3bが対向して積層され、さらに両触媒層3a、3bの外側には一对の拡散層4a、4bが積層され、そして、拡散層4aにそれぞれ接合した水素通流溝5aを包囲してセパレータ6aが積層し、また、拡散層4bにそれぞれ接合した空気通流溝5bを包囲してセパレータ6bが積層して形成される。

【0036】水素通流溝5aは、図1の紙面の表裏方向に複数設けられ、各水素通流溝5aの両端で、それぞれ単セル1の水素供給口（図示せず）及び水素排出口（図示せず）に接続される。そして、水素供給口から供給され水素排出口から排出される水素ガスが、単セル1内の水素通流溝5aにおいて、拡散層4aに接触して燃料極

7に供給される。

【0037】また、空気通流溝5bは、図1の紙面の左右方向に複数設けられ、各空気通流溝5bの両端で、それぞれ単セル1の空気供給口（図示せず）及び空気排出口（図示せず）に接続される。そして、空気供給口から供給され空気排出口から排出される空気が、単セル1内の空気通流溝5bにおいて、拡散層4bに接触して酸化剤極8に供給される。

【0038】触媒層3aと拡散層4aとは単セル1の負極たる燃料極7を構成し、また、触媒層3bと拡散層4bとは単セル1の正極たる酸化剤極8を構成する。燃料電池の基本構造は、このような燃料極7及び酸化剤極8の両電極と、これに挟持される電解質膜2とから構成されるので、電極7、8と電解質膜2とを電極構造体とも言う。電極構造体のうち、電解質膜2は、燃料極7において上記反応式(1)の反応により生成される水素イオンを酸化剤極8へ伝導させるためフッ素樹脂系のイオン交換樹脂などのイオン伝導性物質を用いる。

【0039】また、電極構造体の電極を構成する拡散層4a、4bは、これに接触して供給される燃料の水素ガスや酸化剤の酸素を含有する空気がそれぞれ触媒層3a、3bに均等に到達できるように、多孔質形状のカーボンなどで形成される。

【0040】電極構造体の燃料極7の触媒層3aは、フッ素樹脂系のイオン交換樹脂などのイオン伝導性物質、白金-ルテニウム合金などの触媒物質、カーボン粒子などの電子伝導性物質及び金属錯体から構成される。この触媒層3aは、触媒物質を担持したカーボン粒子と金属錯体とイオン交換樹脂溶液とを混合して触媒ペーストとし、拡散層4aを構成するカーボンペーパーに塗布する方法、又は膜に塗布する方法等公知の方法を用いて作製することができる。

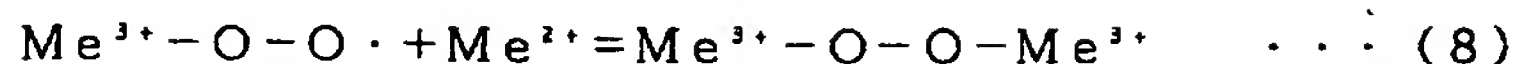
【0041】電極構造体の酸化剤極8の触媒層3bは、フッ素樹脂系のイオン交換樹脂などのイオン伝導性物質、白金などの触媒物質、カーボン粒子などの電子伝導性物質から構成される。この触媒層3bも触媒層3aと同様に公知の手法を用いて作製することができる。

【0042】上記の燃料極7と酸化剤極8と電解質膜2とを有する固体高分子型燃料電池の作製も公知の方法により行うことができる。

【0043】燃料極7に金属錯体を添加するのは、固体高分子型燃料電池を作動させたときの逆電圧発生時に、上記したように燃料極7において反応式(3)の反応が進行して燃料極7周辺の酸素濃度が急激に上昇することを防止するためである。金属錯体は触媒ペーストの作製時に20～40重量%程度混入すれば良い。

【0044】このとき、金属錯体中の金属イオン( $Me^{2+}$ 、 $Me^{3+}$ )と反応式(3)の反応により発生する酸素とが反応して、下記反応式(7)及び(8)のような平衡状態を形成すると考えられる。





反応式(3)の反応により酸素濃度が上昇したときに、この酸素は、反応式(7)及び(8)の反応により、金属錯体と反応してスーパーオキシ錯体を生成する。これにより、燃料極7周囲の酸素濃度の急激な上昇を防ぐことができる。

【0045】ところで、反応式(7)及び(8)の反応は平衡反応であるので、発生する酸素量が低下すると、反応式(7)及び(8)の平衡は平衡反応式の逆方向(平衡反応式の右側から左側方向)にシフトする。上記したように、燃料電池の逆電圧は、燃料の水素の供給量の増大が遅延して発生するもので、水素供給量が増大すれば解消する。そのとき、反応式(3)の反応はほぼ終息しており、それまでに反応式(7)及び(8)の正方向(平衡反応式の左側から右側方向)のシフトが進行していたことと相俟って、酸素濃度が相対的に低下する。そこで、反応式(7)及び(8)の反応の逆方向へのシフトが進行し、再び酸素が発生する。しかし、このときには、既に逆電圧の解消に伴って水素ガスの供給量が増大されているので、逆電圧の発生時と比較して、酸素濃度が急激に上昇することではなく、これによる燃料電池の構成材料の劣化は軽減される。

【0046】また、金属錯体が酸素を吸着する必要があるのは、逆電圧が解消されるまで、即ち、水素の供給量が遅れて増大するまでの数秒間で足り、また、上記したように酸素濃度に応じて酸素を吸着または脱離する機能を有することで、金属錯体の酸素吸着機能は繰り返し有効である。したがって、このような金属錯体を用いた酸素吸着剤を、燃料極における発生酸素の酸素量制御手段として用いると効率良く燃料極の酸素を除去することができる。

【0047】このような酸素吸着機能を有する金属錯体には、金属フタロシアニンや金属テトラフェニルボルフィリンがあり、特に、金属テトラフェニルボルフィリンは、反応式(8)に示すような安定したスーパーオキシ錯体を形成するのでさらに有用である。

【0048】また、上記の金属フタロシアニンとしては、鉄フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、コバルトフタロシアニンなどを用いることができ、金属テトラフェニルボルフィリンとしては、鉄テトラフェニルボルフィリン、銅テトラフェニルボルフィリン、亜鉛テトラフェニルボルフィリン、コバルトテトラフェニルボルフィリンなどを用いることができる。

【0049】なお、本発明の実施の形態は、燃料極に上記のような金属錯体を添加し、金属錯体の酸素吸着機能により、これを酸素量制御手段として用いて、燃料極に発生する酸素を除去するものである。このような化学的作用に基づくものに替え、機械的作用により燃料極に発生する酸素を除去するものを用いても良い。機械的な制



御手段の例としては、水素ガスより比重の大きいガスを、逆電圧発生直後の所定時間(数秒程度)だけ吸引して除去する機構を挙げることができる。

【0050】

【実施例】燃料電池の単セルの評価のため、下記【試験1】で示す逆電圧再現試験を用いる。

【0051】【試験1】空気流通溝を介して単セルの空気供給口から酸化剤極に1.0気圧の空気(利用率40%)を供給し、水素流通溝を介して単セルの水素供給口から燃料極に1.0気圧の水素(利用率80%)を供給する。セル温度を80℃にし、供給用の空気及び水素にバブリング法により水蒸気を供給して加湿を行う。単セルのセパレータAとセパレータBとの電流端子により単セルの発電電流を取り出し、外部の可変抵抗により電流密度を0.5A/cm<sup>2</sup>として単セルの電圧を測定する。

【0052】この状態で電圧測定を行って5分間経過した後、セパレータAとセパレータBとの電流端子に外部電源を接続し、0.5A/cm<sup>2</sup>の電流密度を維持しながら、水素供給口から供給される水素ガスを窒素ガスに切り替え、この状態を10秒間維持する。この際、窒素ガス流通時に水素排出口から排出される窒素ガスをガスクロマトグラフ装置に接続し、排出されるガス成分の同定を行う。

【0053】窒素ガスの流通を維持した10秒間が経過した後、窒素ガスを再び水素ガスに切り替えて電圧の測定を5分間継続する。

【0054】上記の5分間発電(水素ガス供給)→10秒間燃料欠乏(窒素ガス供給、外部電源作動)→5分間発電(水素ガス供給)を1サイクルとしたサイクルを数回繰り返して、単セルのサイクル試験終了後の発電性能の測定と、単セルのサイクル試験終了後の耐CO被毒性能の測定と、単セルの燃料欠乏時の発生ガスの同定と、単セル内の金属元素の分布状態の解析とを行う。

【0055】【実施例1】白金-ルテニウム合金の担持濃度が54%の白金-ルテニウム合金担持カーボン触媒(田中貴金属工業製:TEC61E54)と、鉄フタロシアニン錯体(アルドリッチ製)粉末とを重量比7:3の割合に秤量したものの10gに、イオン交換樹脂溶液(DuPont製:Nafion SE5112)140g、水5g、イソプロピルアルコール溶液45gを十分に混合して触媒ペーストを作製した。次いで、あらかじめPTFEにて撥水处理をしたカーボンペーパー上に、合金濃度が0.3mg/cm<sup>2</sup>となるように調整して触媒ペーストを塗布した後、乾燥してイソプロピルアルコール、水を除去して燃料極を作製した。

【0056】カーボンブラックと白金との重量比を50:50とした白金担持カーボン触媒(田中貴金属工業

製：TEC10E50E) 10gと、イオン交換樹脂溶液(DuPont製：Nafion SE5112) 100g、グリセリン(関東化学製) 5gとを混合して触媒ペーストを作製した。次いで、あらかじめPTFEにて撥水处理をしたカーボンペーパー上に、白金濃度が $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように調整して触媒ペーストを塗布した後、乾燥して酸化剤極を作製した。

【0057】燃料極と酸化剤極とで、高分子電解質膜(DuPont製：Nafion)を挟み込み、ホットプレス法にて燃料電池の電極構造体を作製した。この電極構造体を、空気供給口と空気通流溝と空気排出口とを設けたセバレータAと、水素供給口と水素通流溝と水素排出口とを設けたセバレータBとで挟み、単セルを作製した。

【0058】このようにして得られた燃料電池の単セルに、【試験1】で示す逆電圧再現試験を行った。

【0059】【実施例2】燃料極の触媒ペースト作製時に混合する金属錯体粉末として、鉄フタロシアニン錯体(アルドリッチ製)粉末の代わりに鉄テトラフェニルボルフィリン錯体(アルドリッチ製)粉末を用いた以外は、【実施例1】と同様にして燃料電池の単セルを作製し、【試験1】で示す逆電圧再現試験を行った。

【0060】【比較例1】金属錯体を混合せずに燃料極の触媒ペーストを作製した以外は、【実施例1】と同様にして燃料電池の単セルを作製し、【試験1】で示す逆電圧再現試験を行った。

【0061】図2は、【実施例1】、【実施例2】及び【比較例1】の単セルの端子電圧の経時変化を示すものである。いずれの場合も、図2(a)に示すように、測定時間として5分経過直後の短時間( $T_1 - T_2$ )に、逆電圧が短時間発生している。図2(b)は、逆電圧が発生する $T_1 - T_2$ 間近傍の拡大図であり、逆電圧が、その発生からたかだか10秒程度で解消していることがわかる。

【0062】図3は、【実施例1】、【実施例2】及び【比較例1】の各単セルのサイクル試験終了後の発電性能の測定結果を示すものである。測定時の電流密度はいずれも $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ とした。【実施例1】及び【実施例2】の単セルの発電性能が良好に維持されているのに対し、【比較例1】の単セルは試験サイクル数10回\*40

	実施例1	実施例2	比較例1
燃料極	Pt, Ru, C, S, F, O	Pt, Ru, C, S, F, O	Pt, Ru, C, S, F, O
電解質	C, S, F	C, S, F	C, S, F
酸化剤極	Pt, C, S, F	Pt, C, S, F	Pt, Ru, C, S, F

【0069】【表2】より、【比較例1】の酸化剤極のみに、燃料極起源のルテニウム元素の存在が確認された。【比較例1】において、反応式(3)の反応で発生した酸素により電解質膜が破損したため、燃料極のルテニウム元素が電解質膜中を移動して酸化剤極に到達したことが認められる。

\*以降、発電が得られなくなる。

【0063】図4は、【実施例1】、【実施例2】及び【比較例1】の各単セルにCOを50ppm添加して発電性能を測定したものを各単セルのサイクル試験終了後の耐CO被毒性能として、その測定結果を示したものである。【実施例1】及び【実施例2】の単セルの発電性能が良好に維持されているのに対し、【比較例1】の単セルは試験サイクル数7回以降、発電が得られなくなる。これにより、【比較例1】では、反応式(6)の反応が進行し、触媒喪失を招いたことが認められる。

【0064】次に、【実施例1】、【実施例2】及び【比較例1】の各単セルの燃料欠乏時の発生ガスの同定結果(但し、水素ガス及び窒素ガスは除く)を下記【表1】に示す。

【0065】

【表1】

経過時間	実施例1	実施例2	比較例1
1分~5分	—	—	—
5分~5分10秒	—	—	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
5分10秒~7分	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
7分~10分	O <sub>2</sub> (減衰)	O <sub>2</sub> (減衰)	—

【0066】【表1】より、【比較例1】において、逆電圧発生時(経過時間：5分~5分10秒)に、反応式(3)及び(4)の反応が進行していることが認められる。また、【実施例1】及び【実施例2】においては、それぞれ鉄フタロシアニンと鉄テトラフェニルボルフィリンとが酸素を吸着脱離する機能により、逆電圧発生時にこれらの鉄錯体に対して酸素の吸着が良好に行われ、逆電圧解消直後(経過時間：5分10秒~7分)にこれらの鉄錯体に吸着されていた酸素が脱離される。そして、逆電圧解消後(経過時間：7分~10分)は、鉄錯体に吸着されていた酸素量が枯渇し、これから脱離される酸素量が減少したためこのときに同定される酸素としては減衰傾向を示すことが認められる。

【0067】さらに、【実施例1】、【実施例2】及び【比較例1】の各単セル内の金属元素の分布状態の解析結果を下記【表2】に示す。

【0068】

【表2】

【0070】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の燃料極は、鉄フタロシアニンや鉄テトラフェニルボルフィリンなどの金属錯体を添加して形成されるため、これらの金属錯体の酸素吸着機能により、逆電圧発生時に発生する酸素を除去することができ、発生酸素による触

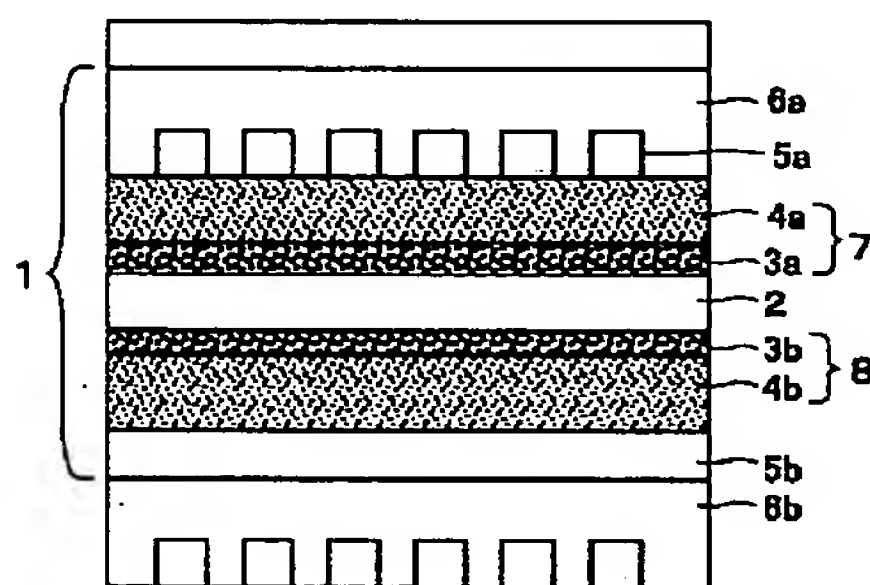


媒物質や触媒担体の劣化を防止できる。

【0071】また、本発明の固体高分子型燃料電池は、上記金属錯体を添加した燃料極を有して構成されるため、逆電圧発生時に発生する酸素を除去することができ、触媒物質などの燃料極の構成材料や電解質膜の劣化や破損を防止できる。

【0072】さらに、上記金属錯体を酸素吸着剤などとして用いた酸素量制御手段により固体高分子型燃料電池を制御する際に、酸素量制御手段による酸素の除去は逆電圧発生直後の所定時間のみで足り、本発明の固体高分子型燃料電池の制御方法は効率が良い。そして、このような酸素量制御手段として、発生する酸素の分圧の増減に応じて酸素を吸着または脱離できる上記金属錯体から成る酸素吸着剤を用いれば、この酸素吸着剤は繰り返し使用が可能であり、さらに良好な効率の制御を行う\*

【図1】



\* ことができる。そして、このような制御方法を用いることにより長寿命の固体高分子型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の単セルの断面図

【図2】(a)(b)単セルの端子電圧の経時変化を示すグラフ図とその拡大図

【図3】単セルのサイクル試験終了後の発電性能を示すグラフ図

【図4】単セルのサイクル試験終了後の耐CO被毒性能を示すグラフ図

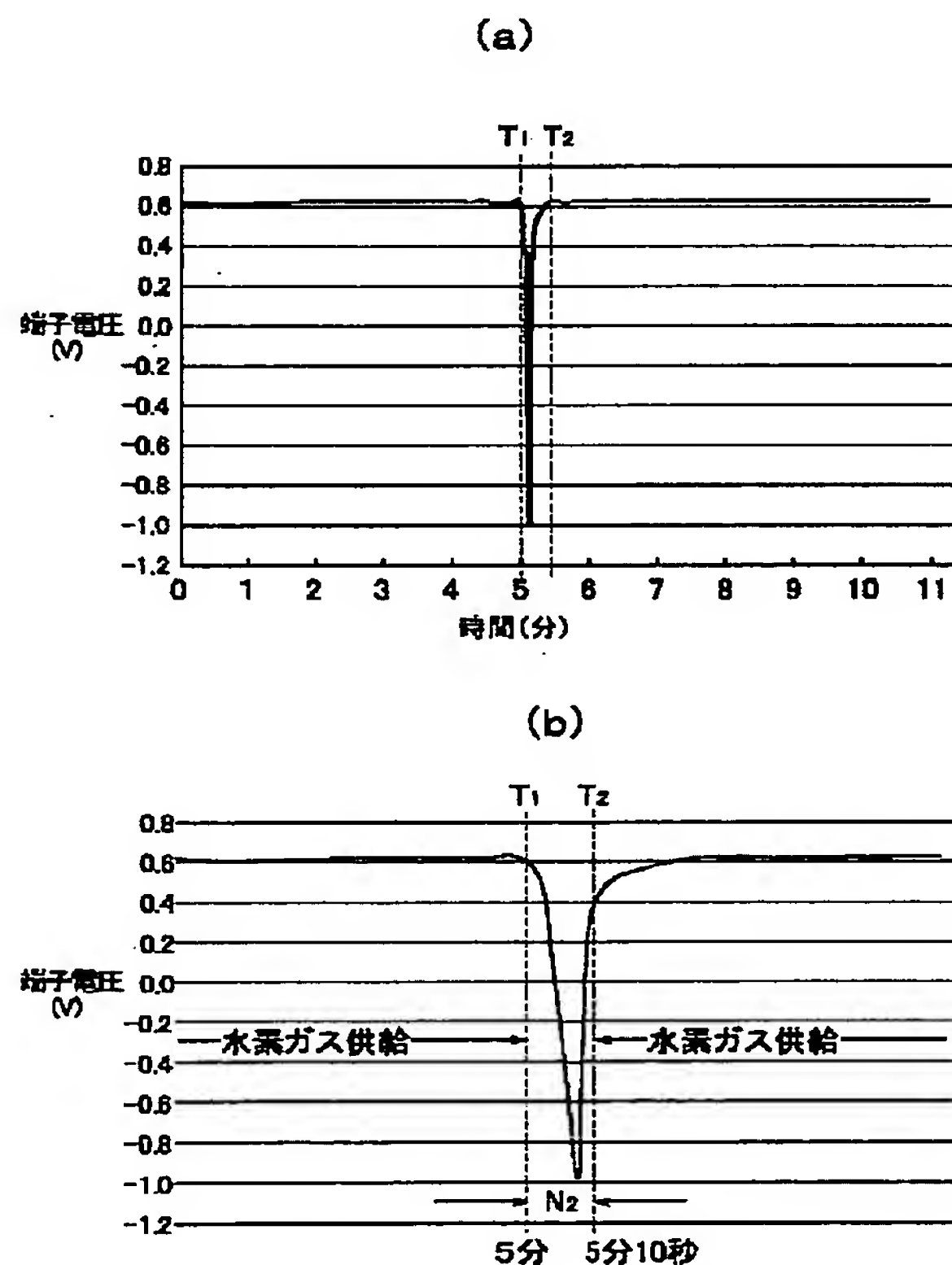
【符号の説明】

2 電解質膜

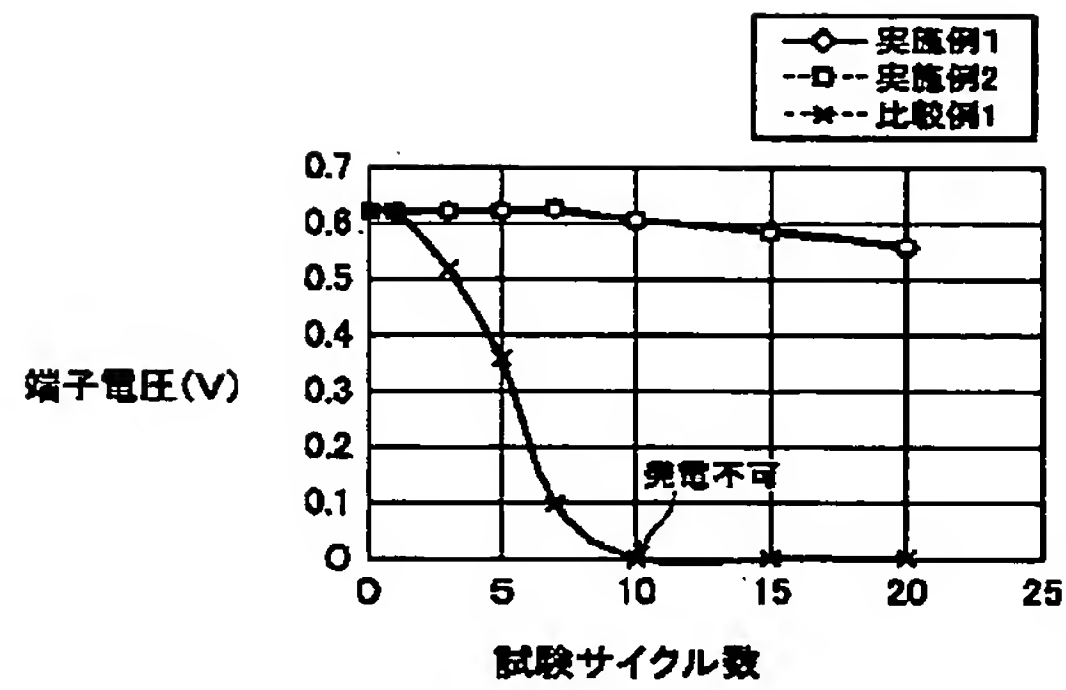
7 燃料極

8 酸化剤極

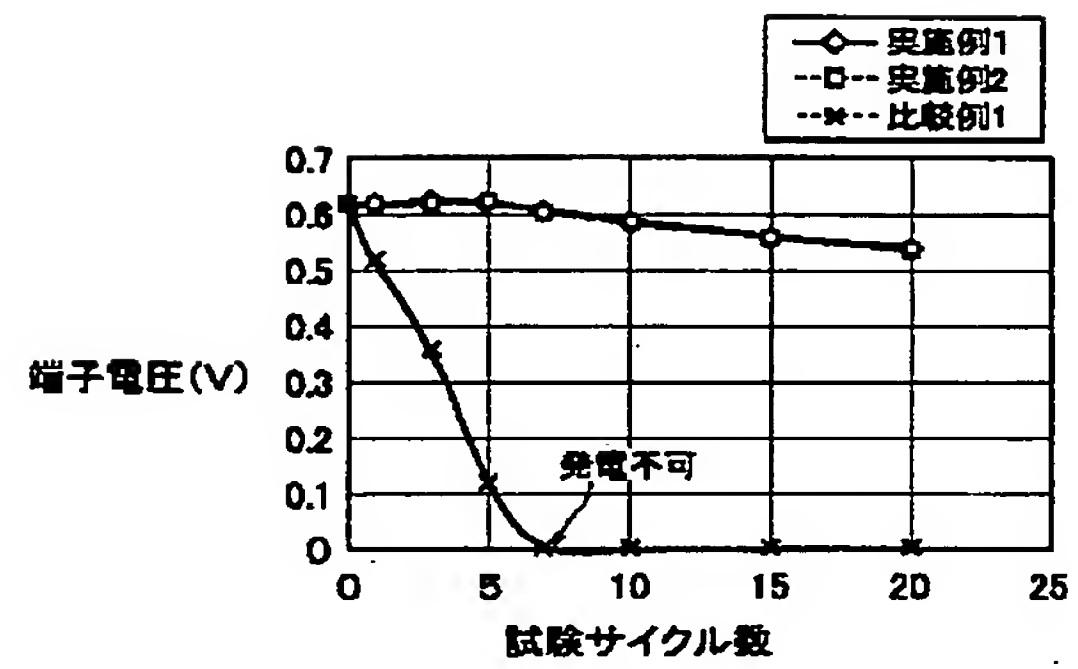
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 谷 雅樹  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 岩澤 力  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 EE05 EE10 EE16  
5H026 AA06 EE17  
5H027 AA06 KK54 MM01